

A5

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-328278

(43)Date of publication of application : 17.11.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 10/42

(21)Application number : 03-125303

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 26.04.1991

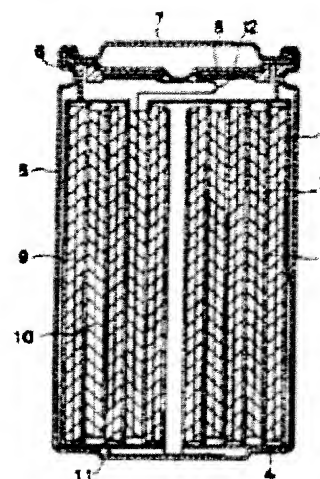
(72)Inventor : YAMAMOTO YOSHIKATSU  
KATO NAOYUKI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To operate a current cutting means securely when a nonaqueous electrolyte battery comprising a current cutting means is overcharged, and prevent heat generation with quick temperature rise and the relatively quick breakage.

**CONSTITUTION:** In a nonaqueous electrolyte secondary battery, a negative electrode 1, which consists of a negative electrode current collecting body 9 coated with the negative electrode active material, and a positive electrode 2, which consists of a positive electrode current collecting body 10 coated with the positive electrode active material, are wound through a separator 3, and are housed in a battery can 5 with insulating plates 4 placed in the upper and the lower of the battery can 5. A positive electrode lead 12 is welded for fitting to a current cutting thin plate 8, and is connected to a cover 7 electrically through this plate 8. With this structure, lithium carbonate at 0.5-15 weight % is added to  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M represents one kind or more of transition metals, and desirably at least one kind of Co and Ni, and  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ) as the positive electrode active material to operate the current cutting means securely.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-328278

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40  
10/42

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 8939-4K

P 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-125303

(22) 出願日 平成3年(1991)4月26日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山本 佳克

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山

工場内

(72) 発明者 加藤 尚之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1

株式会社ソニー・エナジー・テック郡山

工場内

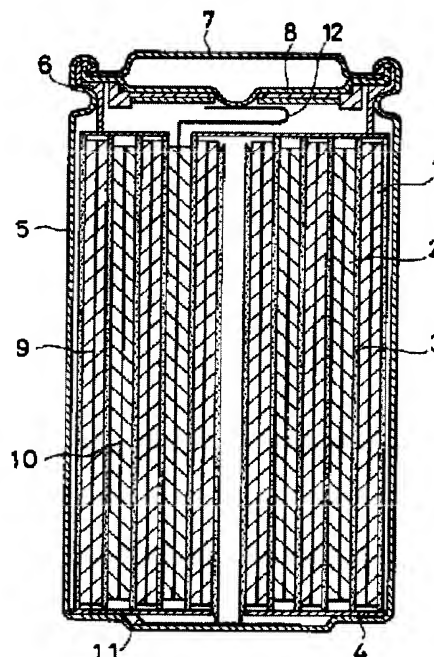
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【目的】 リチウム複合酸化物を正極とする非水電解質二次電池において、過充電時に電流遮断手段が確実に作動するようにする。

【構成】  $Li_xMO_2$  (ただし、 $M$ は遷移金属の少なくとも1種、好ましくは $Co$ 、 $Ni$ の少なくとも1種を表す。また、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。) を正極とし、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を有する非水電解質二次電池において、正極活物質である $Li_xMO_2$ に含まれる炭酸リチウムの割合を0.5～15重量%とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Li_xMO_2$ （ただし、Mは遷移金属の少なくとも1種を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る負極と、非水電解質と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段とを備えてなり、上記正極は炭酸リチウムを0.5重量%～15重量%含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム複合酸化物を正極とし、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段とを備えた非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化し、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される高エネルギー密度二次電池の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これら電池では放電電位が低く、エネルギー密度の高い電池を得るという点では未だ不十分である。

【0003】近年、リチウムやリチウム合金、もしくは炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な物質を負極として用い、また正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を使用する非水電解質二次電池の研究・開発が行われている。この電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつ、サイクル特性に優れている。

【0004】ところで、一般に電池は、密閉型の構造である場合、何らかの原因で電池内圧が上昇すると電池の急速な破損が起こって電池がその機能を失い、あるいは周辺機器に対しても損傷を与えてしまうことがある。特に、上述のような非水電解質二次電池を密閉型構造で作製した場合、何らかの原因で、充電時に所定以上の電気量の電流が流れて過充電状態になると電池電圧が高くなり、電解液等が分解、ガス発生し電池内圧が上昇する。そして、この過充電状態が続くと、電解質や活物質の急速な分解といった異常反応が起こり、電池温度が急速に上昇してしまうこともある。

【0005】かかる問題についての対策として、防爆型密閉電池が提案されている。この防爆型密閉電池は、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段を備えている。この電流遮断手段を備えた電池は、たとえば過充電状態が進んで電池内部の化学変化によりガス発生・充満しそのガスの充満により電池内圧が上昇し始めると、この内圧の上昇により前記電流遮断手段が作動し、充電電流を遮断する。そのため、電池内部の異常反応の進行を停止させ電池温度の急速な上昇や電池内圧の上昇を防ぐことができる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この防爆型密閉電池の構造で、前記のリチウムやリチウム合金もしくは炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な物質を負極として用いて、また正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を使用する非水電解質二次電池を作成し、過充電状態にしたところ、急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損といった損傷状態を呈するものがある。本発明者らが、過充電での電池の急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損の原因を調査したところ、非水電解質二次電池では、電池内圧がそれほど上昇する前に急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損を起こし、前記電流遮断手段が有効に機能しないことが判明した。

【0007】そこで本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたもので、電流遮断手段を備えた非水電解質二次電池を過充電したときに、上記電流遮断手段が確実に作動し、急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損を防止することが可能な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために、種々の検討を重ねた結果、正極活物質である  $Li_xMO_2$ （ただし、Mは1種以上の遷移金属、好ましくは、CoまたはNiの少なくとも1種をあらわし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）に炭酸リチウムを0.5～15重量%添加することにより、上記電流遮断手段を確実に作動させ得ることを見出した。

【0009】すなわち、本発明は、 $Li_xMO_2$ （ただし、Mは遷移金属の少なくとも1種を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る負極と、非水電解質と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段とを備えてなり、上記正極は炭酸リチウムを0.5重量%～15重量%含有することを特徴とするものである。

【0010】本発明において、正極には  $Li_xMO_2$ （ただし、Mは1種以上の遷移金属、好ましくは、CoまたはNiの少なくとも1種をあらわし、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を含んだ活物質が使用される。かかる活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 < y < 1$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。上記複合酸化物は、たとえばリチウム、コバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。また、出発原料は炭酸塩に限定されず、水酸化物、酸化物からも同様に合成可能である。

【0011】一方、負極には、本発明では例えば炭素材料を用いるが、この炭素材料としては、リチウムをドー

ブ、脱ドープ可能なものであれば良く、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等々が挙げられる。あるいは、炭素材料以外に、金属リチウム、リチウム合金（たとえば、リチウム-アルミ合金）の他、ポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーも使用可能である。

【0012】電解液としては、たとえば、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用可能である。

【0013】電解質としては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等が使用可能である。

【0014】本発明の非水電解質二次電池においては、電流遮断手段が設けられていることが必要であるが、この電流遮断手段としては、通常この種の電池に設けられる電流遮断手段がいずれも採用可能であり、電池の内圧に応じて電流を遮断できるものであれば如何なるものであっても良い。

【0015】

【作用】リチウム複合酸化物を主体とする正極に炭酸リチウムを添加すると、過充電で電池内圧がそれほど上昇する前での急激な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損が起こらず、そして、比較的緩やかに電池内圧が上昇することにより電流遮断手段が確実に作動し、充電電流を遮断させる。理由については明らかではないが、正極での炭酸リチウムが電気化学的に分解されて炭酸ガスを発生することから、何らかの形で過充電中での異常反応を炭酸ガスが抑制し、また発生した炭酸ガスにより電流遮断手段を確実に作動させるために、急激な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損を防止したものと思われる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0017】作製した電池の構造

後述の各実施例において作製した電池の構造を図1に示す。この非水電解質二次電池は、図1に示すように、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セ

パレータ3を介して巻回し、この巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。前記電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket6を介してかしめることによって取付けられ、それぞれ負極リード11及び正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。

【0018】そして、本実施例の電池では、前記正極リード12は電流遮断用薄板8に溶接されて取付けられ、この電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電氣的接続が図られている。このような構成を有する電池においては、電池内部の圧力が上昇すると、図2に示すように、前記電流遮断用薄板8が押し上げられて変形する。すると、正極リード12が電流遮断用薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

【0019】実施例1

正極活物質( $\text{LiCoO}_2$ )の合成を次のように行った。炭酸リチウムと炭酸コバルトを $\text{Li}/\text{Co}$ (モル比)=1になるように混合し、空气中で900℃、5時間焼成した。この材料についてX線回折測定を行った結果、JCPDSカードの $\text{LiCoO}_2$ と良く一致していた。正極活物質中の炭酸リチウムを定量したところほとんど検出されず、0%であった。その後、自動乳鉢を用いて粉碎して $\text{LiCoO}_2$ を得た。

【0020】なお、正極活物質中の炭酸リチウム量は、試料を硫酸で分解し生成した $\text{CO}_2$ を塩化バリウムと水酸化ナトリウム溶液中に導入して吸収させた後、塩酸標準溶液で滴定することにより $\text{CO}_2$ を定量し、その $\text{CO}_2$ 量から換算して求めた。このようにして得られた $\text{LiCoO}_2$ を用い、 $\text{LiCoO}_2$ :99.5重量%・炭酸リチウム0.5重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極剤を作成し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とした。次にこのスラリーを正極集電体10である帯状のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後ローラープレス機で圧縮成形して正極2を作成した。

【0021】次に負極活物質は、出発物質に石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス中1000℃で焼成して得たガラス状炭素に近い性質の難黒鉛炭素材料を用いた。この材料について、X線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76Åで、また真比重は1.58であった。このようにして得た炭素材料を90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量%の割合で混合して負極剤を作成し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とした。次にこのスラリーを負極集電体9である帯状の銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラープレス機で圧縮成形して負極1を作成した。

【0022】この帯状の正極2、負極1及び25 $\mu$ mの微孔性ポリプロピレンフィルムから成るセパレータ3を順々に積層してから渦巻き型に多数回巻回することにより巻回体を作成した。次に、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板4を挿入し、上記、巻回体を収納した。そして、負極の集電をとるためにニッケル製の負極リード11の一端を負極1に圧着し、他端を電池缶5に溶接した。また、正極の集電をとるためにアルミニウム製の正極リード12の一端を正極2にとりつけ、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板8に溶接し、この電流遮断用薄板8を介して電池蓋7と電気的に接続した。

【0023】そして、この電池缶5の中にプロピレンカーボネート50容量%とジエチルカーボネート50容量%混合溶媒中にLiPF<sub>6</sub>1mol溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket6を介して電池缶5をかしめることで、電池蓋7を固定し、直径14mm、高さ50mm円筒型電池を作成した。

#### 【0024】実施例2

実施例1で得られたLiCoO<sub>2</sub>を用い、LiCoO<sub>2</sub>99.0重量%・炭酸リチウム1.0重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

#### 【0025】実施例3

実施例1で得たLiCoO<sub>2</sub>を用い、LiCoO<sub>2</sub>95重量%・炭酸リチウム5重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

#### 【0026】実施例4

実施例1で得たLiCoO<sub>2</sub>を用い、LiCoO<sub>2</sub>90重量%・炭酸リチウム10重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

#### 【0027】実施例5

実施例1で得たLiCoO<sub>2</sub>を用い、LiCoO<sub>2</sub>85

%・炭酸リチウム15重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

#### 【0028】実施例6

実施例1で得たLiCoO<sub>2</sub>を用い、LiCoO<sub>2</sub>80重量%・炭酸リチウム20重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

#### 【0029】実施例7

炭酸リチウムと炭酸コバルトをLi/O<sub>2</sub>（モル比）＝1.10になるように混合し、空気中で900℃、5時間焼成した。この正極活物質についてX線回折測定を行った結果、LiCoO<sub>2</sub>と炭酸リチウムとの混合物であった。この正極活物質中の炭酸リチウム量を定量したところ、3.5重量%の炭酸リチウムを含んでいた。その後、自動乳鉢を用いて粉碎し、この正極活物質91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

#### 【0030】比較例1

実施例1で得たLiCoO<sub>2</sub>を用い、LiCoO<sub>2</sub>91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

#### 【0031】比較例2

実施例1で得られLiCoO<sub>2</sub>を用い、LiCoO<sub>2</sub>99.8重量%・炭酸リチウム0.2重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。

【0032】上述の電池を各々20個づつ、電流1.5Aで過充電状態にすることによって電池の急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損が生じるといった電池の損傷品の発生率を調査した。その結果を表1に示す。

【表1】

	LiCoO <sub>2</sub> 添加量 (%)	電池損害品発生率 (%)
実施例 1	0.5	0
実施例 2	1.0	0
実施例 3	5.0	0
実施例 4	10.0	0
実施例 5	15.0	0
実施例 6	20.0	0
実施例 7	3.5	0
比較例 1	0.0	100
比較例 2	0.2	80

【0033】また、上述の電池を500mAにて、上限電圧4.1Vで充電後、18Ωの抵抗で2.75Vまで放電したときの電池容量を調査した。その結果を、図2 30に示す。

【0034】表1に示したように、LiCoO<sub>2</sub>に炭酸リチウムを0.5重量%以上添加することにより、電池の急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損はなくなった。しかし、図2より、炭酸リチウムの添加量が15重量%を超えると、電池容量の低下が増大する。これは、炭酸リチウムの導電性が低いため15%を超えて添加すると電池の内部抵抗が高くなり負荷特性が悪くなることによるものと思われる。そのため、炭酸リチウムの添加量は、0.5～15重量%が望ましい。

【0035】また、実施例7の結果より、LiCoO<sub>2</sub>合成時に炭酸リチウムを残存させた場合でも、実施例1～6での合成したLiCoO<sub>2</sub>に後から炭酸リチウムを添加する場合と同様に、過充電での電池の急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損の防止が可能であった。そのため、炭酸リチウムを正極に添加する方法でも、正極活物質合成時に正極活物質中に残存する方法でも、いずれの方法においても、正極に炭酸リチウムを含有させる方法であれば、過充電での効果は期待できるものと思われる。

【0036】なお正極活物質においては、実施例ではLiCoO<sub>2</sub>を用いたが、他の正極活物質（たとえば、Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Co<sub>(1-y)</sub>O<sub>2</sub>（但し、0.05≤x≤1.10, 0<y≤1））でも同様な効果が確認された。以上の実験より、炭酸リチウムを正極に0.5～15重量%添加することにより、電流遮断手段を備えた非水電解質二次電池において、過充電しても上記電流遮断手段が確実に作動して、過充電に伴う電池内部の異常反応を阻止でき、電池の急速な温度上昇を伴う発熱や、比較的急激な破損を防止できることが確認された。

【0037】以上、本発明を適用した実施例について説明したが、本発明がこれら実施例に限定されるものではなく、電池の構造や形状、寸法、材質等は本発明の要旨を逸脱しない範囲で任意である。

【0038】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明においては、炭酸リチウムを所定の割合で正極に添加しているので、電流遮断手段を備えた非水電解質二次電池において、過充電したときに上記電流遮断装置が確実に作動して、過充電に伴う電池内部の異常反応を阻止でき、電池の急速な温度上昇を伴う発熱や比較的急速な破損を防止できる。従って、高エネルギー密度でサイクル特性に優れ、かつ安全性の高い非水電解質二次電池を提 50

供でき、その工業的及び商業的価値は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】非水電解質二次電池の構成例を示す概略断面図である。

【図2】電流遮断手段の動作状態を示す概略断面図である。

【図3】炭酸リチウムの添加量と電池容量の関係を示す

特性図である。

【符号の説明】

1・・・負極

2・・・正極

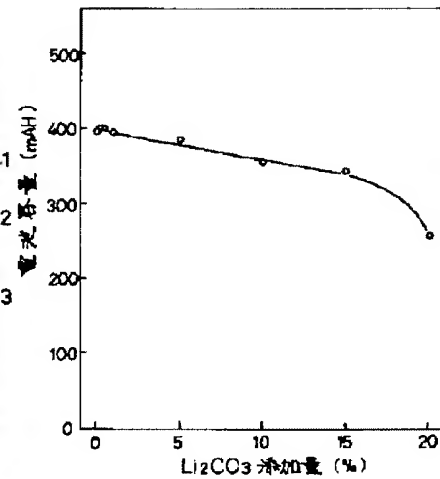
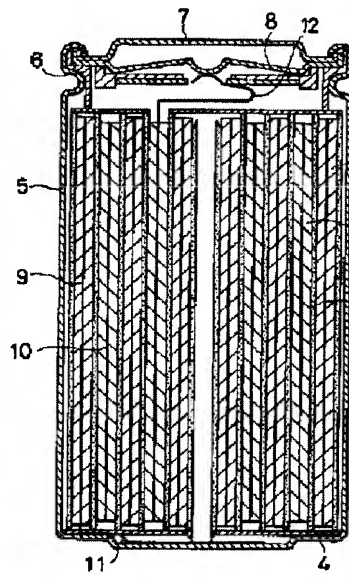
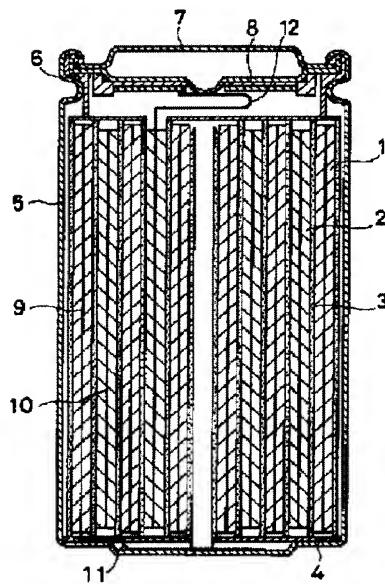
3・・・セパレータ

8・・・電流遮断用薄板

【図1】

【図2】

【図3】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成11年(1999)6月18日

【公開番号】特開平4-328278

【公開日】平成4年(1992)11月17日

【年通号数】公開特許公報4-3283

【出願番号】特願平3-125303

【国際特許分類第6版】

H01M 10/40

10/42

【F1】

H01M 10/40 Z

10/42 P

【手続補正書】

【提出日】平成10年3月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器は高性能化し、小型化、ポータブル化が進み、これら電子機器に使用される高エネルギー密度二次電池の要求が強まっている。従来、これらの電子機器に使用される二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等が挙げられるが、これら電池では放電電位が低く、エネルギー密度の高い電池を得るという点では未だ不十分である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】近年、リチウムやリチウム合金、もしくは炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ及び脱ドーブ可能な物質を負極として用い、また正極にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム複合酸化物を使用する非水電解質二次電池の研究・開発が行われている。この電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、かつ、サイクル特性に優れている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】すなわち、本発明は、 $Li_xMO_2$  (ただし、Mは遷移金属の少なくとも1種を表し、 $0.05 \leq$

$x \leq 1.10$ である。)を主体とする正極と、リチウムをドーブ・脱ドーブし得る負極と、非水電解質と、電池内圧の上昇に応じて作動する電流遮断手段とを備えており、上記正極は炭酸リチウムを0.5重量%~15重量%含有することを特徴とするものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】電解液としては、たとえば、リチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用可能である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】なお、正極活物質中の炭酸リチウム量は、試料を硫酸で分解し生成した $CO_2$ を塩化バリウムと水酸化ナトリウム溶液中に導入して吸収させた後、塩酸標準溶液で滴定することにより $CO_2$ を定量し、その $CO_2$ 量から換算して求めた。このようにして得られた $LiCoO_2$ を用い、 $LiCoO_2$  99.5重量%・炭酸リチウム0.5重量%として得られる混合品を91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極



剤を作成し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とした。次にこのスラリーを正極集電体10である帯状のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後ローラープレス機で圧縮成形して正極2を作成した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】そして、この電池缶5の中にプロピレンカーボネート50容量%とジエチルカーボネート50容量%混合溶媒中にLiPF<sub>6</sub> 1mol溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 6を介して電池缶5をかしめることで、電池蓋7を固定し、直径14mm、高さ50mm円筒型電池を作成した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】実施例7

炭酸リチウムと炭酸コバルトをLi/Co(モル比)=1.10になるように混合し、空气中で900℃、5時間焼成した。この正極活物質についてX線回折測定を行った結果、LiCoO<sub>2</sub>と炭酸リチウムとの混合物であった。この正極活物質中の炭酸リチウム量を定量したところ、3.5重量%の炭酸リチウムを含んでいた。その後、自動乳鉢を用いて粉碎し、この正極活物質91重量%、導電材としてグラファイトを6重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極を作成し、これ以外は、実施例1とまったく同様にして円筒型電池を作成した。